

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040998

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl. C08G 65/329
C07C 41/03
C07C 43/23
C07C 67/08
C07C 68/00
C07C 69/708
C07C 69/74
C07C 69/76
C07C 69/96
C07F 7/21
C08G 65/26
C08J 9/02
H01B 3/46
H01L 21/312
// C08L 71:02

(21)Application number : 2002-110253

(22)Date of filing : 12.04.2002

(71)Applicant : KOREA RES INST OF CHEM TECHNOL

(72)Inventor : I CHANJIN
KAN YONKU
KANG YONG GOO
KIM HEE JUNGO
JIN MOON YOUNG
SEOK SANG IL
CHAR KOOKHEON
CHU SANG-HYUN

(30)Priority

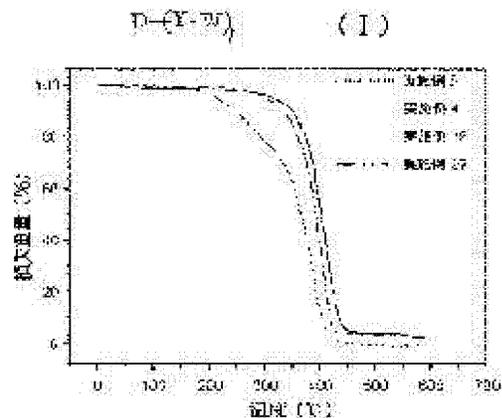
Priority number : 2001 200119623 Priority date : 12.04.2001 Priority country : KR

(54) MULTIBRANCHED TYPE POLYALKYLENE OXIDE POROGEN, ITS PRODUCTION METHOD AND LOW DIELECTRIC INSULATING FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multibranched type polyalkylene oxide porogen and a low dielectric insulating film using it.

SOLUTION: The multibranched type polyalkylene oxide porogen is represented by formula (I): $D-(Y-W)_1$ [wherein, W is a specific side chain and bound to a specific center molecule D through a specific group constituting Y] having a structure in which a straight-chain, di-branched or tetra-branched type side chain (W) is bound to the center molecule (D). The insulating film is produced by coating a solution containing the porogen represented by formula (I) and a high heat resistance resin such as polysilsesquioxane and performing a heat treatment and a thermal decomposition of the porogen. The film has low non-dielectric constant due to the presence of a fine pore.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40998
(P2003-40998A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G	65/329	C 0 8 G 65/329	4 F 0 7 4
C 0 7 C	41/03	C 0 7 C 41/03	4 H 0 0 6
	43/23	43/23	D 4 H 0 4 9
	67/08	67/08	4 J 0 0 5
	68/00	68/00	C 5 F 0 5 8

審査請求 有 請求項の数13 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-110253(P2002-110253)

(22) 出願日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(31) 優先権主張番号 2001-19623

(32) 優先日 平成13年4月12日 (2001.4.12)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 591004043

코리아 리サーチ 인스티튜트
オブ 케미칼 테크놀로지
KOREA RESEARCH INST
ITUTE OF CHEMICAL T
ECHNOLOGY
大韓民国 테ジョン ヨ우스ン-그 양
-돈100

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンおよびその製造方法並びにそれを用いた低誘電性絶縁膜

(57) 【要約】

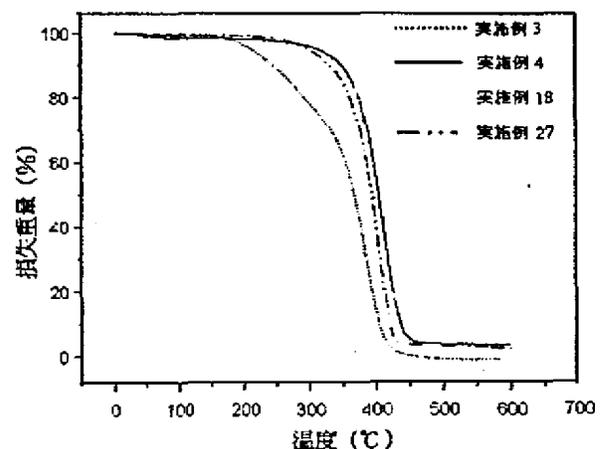
【課題】 多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンとそれを用いた低誘電性絶縁膜の提供。

【解決手段】 中心分子 (D) に直鎖型、2分枝型または4分枝型側鎖 (W) が結合した構造を有する下記一般式 (I) で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲン、そして前記一般式 (I) で表されるポロゲンとポリシルセスキオキサンのような高耐熱性樹脂が含まれた溶液をコーティングし、熱処理してポロゲンを熱分解して製造されたもので、微細な気孔を含むので、低い誘電率を有する絶縁膜に関する。

【化1】



(式中、Wは特定の側鎖であり、Yを構成する特定の基を介して、特定の中心分子Dに結合される。)



【特許請求の範囲】

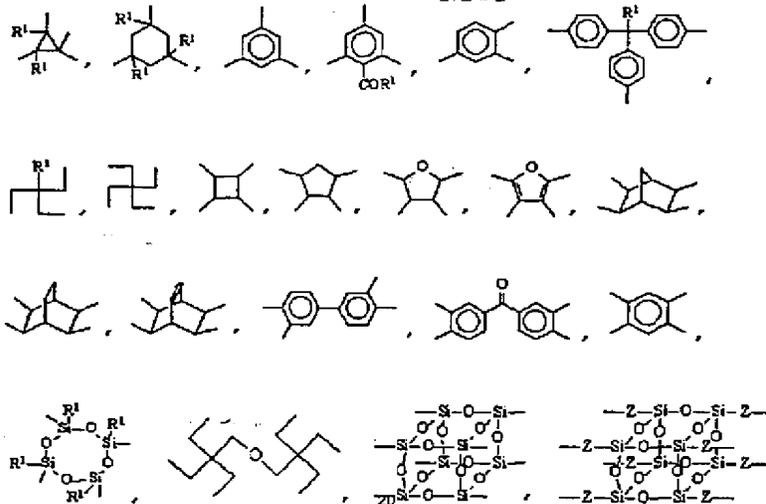
【請求項1】 中心分子(D)に直鎖型、2分枝型または4分枝型側鎖(W)が結合された構造を有する、下記一般式(I)で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲン。

【化1】



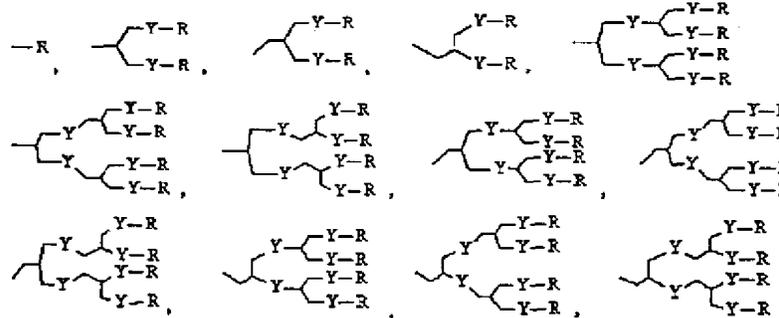
(式中、Dは、

【化2】



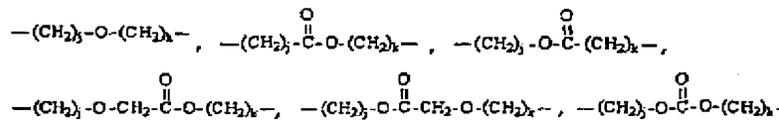
から選ばれ; Wは、

【化3】



から選ばれ; Yは、中心分子と側鎖を連結する基であつて、

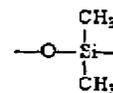
【化4】



から選ばれ; この際、jとkは各々0または1~4の自然数であり; Zは、

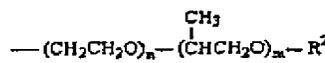
であり、この際、nとmは各々0または1~30の自然数であり; R²は、水素原子、C₁~C₅のアルキル基およびベンジル基から選ばれ; lは3~8の自然数である。) 【請求項2】 請求項1記載の多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンとシラン系高耐熱性樹脂が含まれた溶液をコーティングおよび熱処理(200~450℃)して形成されたものであることを特徴とする低誘電性絶縁膜。

【化5】



であり、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれ; Rは、

【化6】

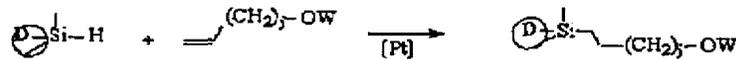


【請求項3】 前記膜は、ナノサイズの閉じられた気孔を有するものであることを特徴とする請求項2記載の低

誘電性絶縁膜。

【請求項4】 下記反応式1によるヒドロシリル化反応で製造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレン

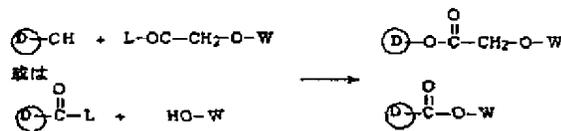
反応式1



(式中、Dは中心分子に相応する基であり、Wは側鎖分子に相応する基であって、前記請求項1で定義した通りであり；jは0または1～4の自然数である。)

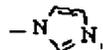
【請求項5】 下記反応式2によるエステル化反応で製

反応式2

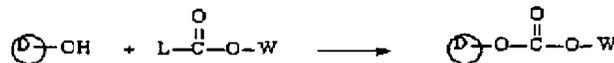


(式中、Dは中心分子に相応する基であり、Wは側鎖分子に相応する基であって、前記請求項1で定義した通りであり、LはCl、OHまたは

【化9】



反応式3



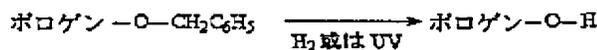
(式中、Dは中心分子に相応する基であり、Wは側鎖分子に相応する基であって、前記請求項1で定義した通りであり、LはCl、OHまたは

【化11】



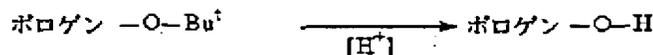
のうちいずれかである。)

反応式4



【請求項8】 末端基R²がt-ブトキシ基である、請求項1記載のポロゲンを酸触媒の存在下で反応させて末端基R²がヒドロキシル基であるポロゲンに変換させる

反応式5



【請求項9】 下記反応式6によって側鎖が二つである分子とメタアリルジクロリドを反応させた後ヒドロボレーション反応を行って製造されることを特徴とする多

オキシドポロゲンの製造方法。

【化7】

造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

10 【化8】

のうちいずれかである。)

【請求項6】 下記反応式3によるカーボネーション反応で製造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化10】

【請求項7】 末端基R²がベンジル基である、請求項1記載のポロゲンを水素化分解反応または光反応させて末端基R²がヒドロキシル基であるポロゲンに変換させる過程が含まれることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化12】

過程が含まれることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

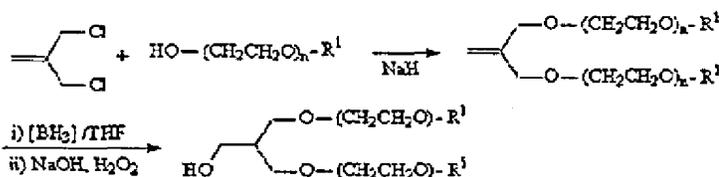
【化13】

分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化14】

50

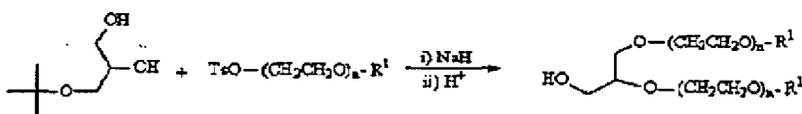
反応式6



(式中、R¹ は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。)

【請求項10】 下記反応式7による親核性置換反応を

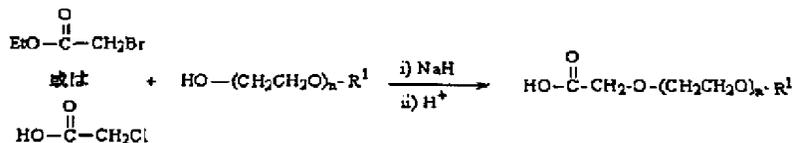
反応式7



(式中、R¹ は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。)

【請求項11】 下記反応式8によってヒドロキシル基をカルボキシル基に変換させる過程が含まれることを特

反応式8



(式中、R¹ は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。)

【請求項12】 下記反応式10によってタングステン、ロジウム、白金、スズまたは亜鉛を含有する有機金

反応式10



(式中、Dは中心分子に相応する基であり、Wは側鎖分子に相応する基であって、前記請求項1で定義した通りである。)

【請求項13】 下記反応式11によってエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはこれらの混合物を塩基

反応式11



(式中、Dは中心分子に相応する基として前記請求項1で定義した通りであり；R² は水素原子、C₁~C₅のアルキル基およびベンジル基から選ばれ；LはCl、Br、IおよびTsOのうちいずれかであり；nとmは各々0または1~30の自然数であり；lは3~8の自然

10 行って製造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化15】

20 徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化16】

30 属触媒下でアルコールとシランを脱水素化反応させて製造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化17】

40 触媒下で開環重合した後、末端基(R²)を置換させて製造されることを特徴とする多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの製造方法。

【化18】

数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンとそれを用いた低誘電性絶縁膜

に関し、さらに詳しくは、中心分子(D)に直鎖型、2分枝型または4分枝型側鎖(W)が結合した構造を有する前記一般式(I)で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲン、そして前記一般式(I)で表されるポロゲンとポリシルセスキオキサン(silsesquioxane)のような高耐熱性樹脂が含まれた溶液をコーティングし、熱処理してポロゲンを熱分解して製造されたもので、微細な気孔を含むので、低い非誘電率を有する絶縁膜に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の集積率が高くなり、その動作周波数が高くなるにつれて、半導体チップ内の電気的な信号伝達のための金属配線の間でのクロストークによる雑音が高くなり、また、隣接配線間の相互作用による寄生キャパシタンス(parasitic capacitance)の増加により信号伝達遅延現象が現れる。このような信号伝達遅延現象は、用いられた金属配線の抵抗と金属配線間の絶縁物質(intermetallic dielectrics, IMD)の非誘電率に比例するキャパシタンスの積と比例する。このような問題を解決するために現在用いられるアルミニウム配線を銅配線に代替しており、また、気相蒸着法で製造されているシリコンオキシドの誘電率(4.0)より低い誘電率を有する絶縁膜に対する研究が行われている。特に、近來は、ポリイミド、ポリシルセスキオキサン、パリレン-F、SILKのような有機物、または有機-無機ハイブリッド複合体などのような低誘電率膜に対する研究開発が活発に行われている。しかし、この絶縁膜の非誘電率は2.5~3.5程度で、今後半導体工程において必要とする非誘電率2.5または2.0以下の非誘電率を有する絶縁膜素材としてはまだ不足している。

【0003】非誘電率が2.5以下の絶縁膜を得るために絶縁膜内に気孔を導入して誘電率を低めようとする研究が行われてきた。たとえば、ゾルゲル法で製造されたシリカ化合物を低い温度で成形し、気孔率を30~99%まで調節可能なキセロゲルまたはエーロゲル形態の多孔性シリカ薄膜を用いて非誘電率が2.5以下の絶縁膜を製造できると報告されている[S.S. Prakash et al., J. Non-Cryst. Solid, 190巻(1995年) p.264およびC.-C. Choi, et al., Mat. Chem. Phys., 42巻(1995年) p.91]。しかし、このようなキセロゲルまたはエーロゲル形態の多孔性シリカ薄膜は機械的特性が非常に劣り、CMP(chemical mechanical polishing)のような研磨工程に適しておらず、また、開かれた気孔(open pore)を有しているため水分を持続的に吸収して誘電率が増加するだけでなく、後続工程に使用できないという

短所がある。

【0004】これに対し、市販されているポリシルセスキオキサン化合物に高温で分解して気孔生成が可能な犠牲物質を添加することにより閉じられた気孔(closed pore)を製造する方法が提案された。すなわち、ポリシルセスキオキサン化合物と犠牲物質を混合した溶液をコーティングして薄膜を形成した後、犠牲物質の分解温度以上に温度を上げて気孔を作る方法である。このような気孔生成に用いられる犠牲物質を普通「ポロゲン(porogen)」と呼んでいる。このポロゲンとして、ノルボネン型高分子[米国特許第6,162,838号]、直鎖型のポリプロラクトンまたはポリアクリレートのような高分子[米国特許第6,143,643号]が使用できると報告されている。また、側鎖が複数個ついている、いわゆる多分枝型ポリエステルをポロゲンとして用いると微細気孔の形成に有利であると報告されている[米国特許第5,895,263号]。

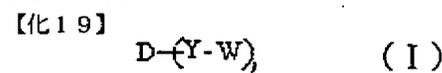
【0005】しかし、このような高分子ポロゲンは、用いられたポリシルセスキオキサン化合物との親和力などの問題のため0.1μm以下の気孔を容易に製造することが困難であり、均一な大きさの気孔を製造するのにも適しない場合があり、これを改善する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、末端基の極性を調節することにより種々のマトリックス化合物と親和力が優れて10nm以下の相分離を有し、200~450℃の温度範囲で熱分解するか気化してナノサイズの閉じられた気孔を形成できるポロゲンとしての多分枝型ポリアルキレンオキシドを提供することにその目的がある。また、本発明は、前記の新規な多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンとポリシルセスキオキサンなどのような高耐熱性樹脂を一定比率で混合し、基板上に一定厚さに塗布して高分子薄膜を形成した後ポロゲンを熱的に分解してナノサイズの気孔を形成する低誘電率絶縁膜を提供することに他の目的がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、中心分子(D)に直鎖型、2分枝型または4分枝型側鎖(W)が結合されている、下記一般式(I)で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンに関する。



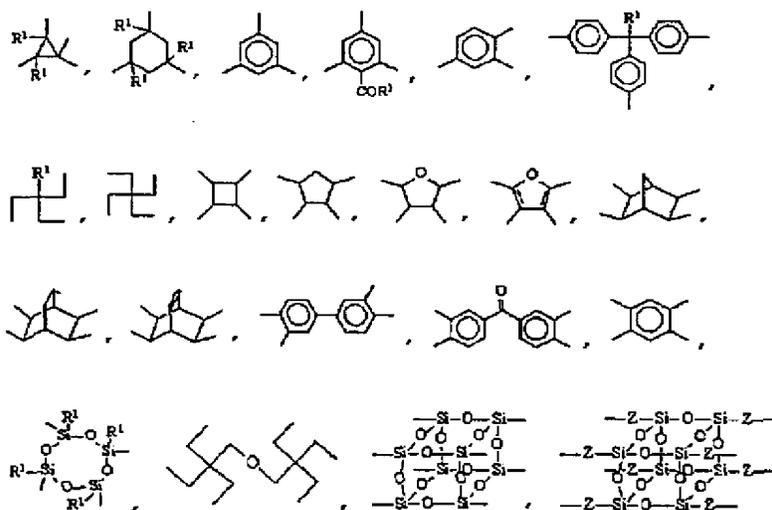
(式中、Dは、

【0008】

【化20】

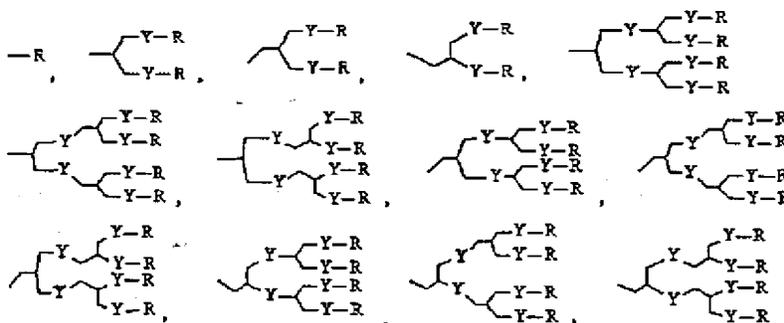
9

10



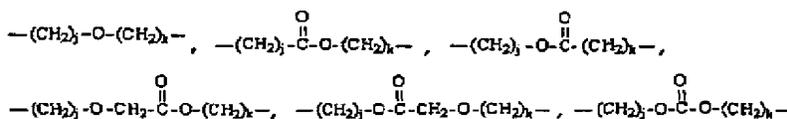
から選ばれ；Wは、
【0009】

【化21】



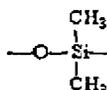
から選ばれ；Yは、中心分子と側鎖を連結する基であつて、

【化22】



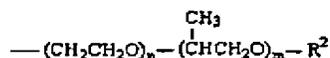
から選ばれ；この際、jとkは各々0または1~4の自然数であり；Zは、

【化23】



であり、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれ；Rは、

【化24】

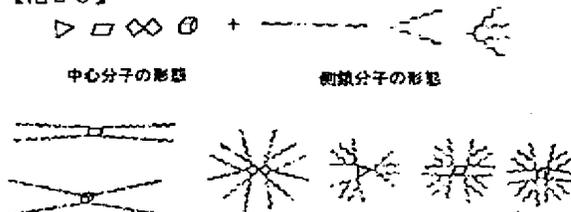


であり、この際、nとmは各々0または1~30の自然数であり；R²は、水素原子、C₁~C₅のアルキル基およびベンジル基から選ばれ；lは3~8の自然数である。）

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明に係る多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンは、次の模式図1に示すように種々の形態を有する中心分子と側鎖を結合して製造できる。

【化25】

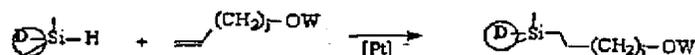


合成可能な多分枝型構様のポロゲンの例

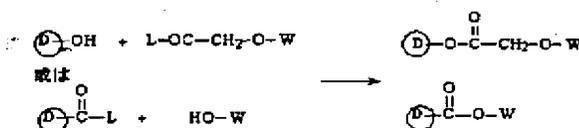
50 【0011】本発明に係る新規ポロゲンを構成する中心

分子(D)は3、4、6または8個の反応性基を有しており、側鎖(W)と容易に結合できる。また、ポロゲンの中心分子に結合する側鎖(W)は直鎖型、2分枝型または4分枝型である。特に、本発明の新規ポロゲンを構成する中心分子、側鎖、そして結合基は大部分商業的に容易に購入できる化合物から簡単な有機反応を通じて合成でき、また、合成された多分枝型化合物の末端基を水素やアルキル基またはベンジル基で調節できるため、用いられるマトリックスの極性と容易に調節できるという長所

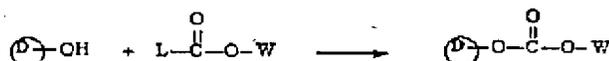
反応式 1



反応式 2

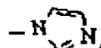


反応式 3



【0014】前記反応式1、2および3において、Dは中心分子に相応する化合物であり、Wは側鎖分子に相応する化合物であり、jは0または1~4の自然数のうちいずれかであり、LはC1、OHまたは

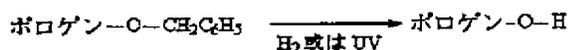
【化27】



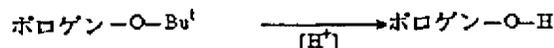
のうちいずれかである。

【0015】前記反応式1のヒドロシリル化において白金触媒を高分子あるいはシリカなどの固体に結合した触媒を用いると、生成した反応物に白金金属の不純物含有を最小化することができ、また、反応式2または反応式3のエステル化およびカーボネーション反応において塩化物が含まれていない触媒および化合物を試薬として用いることにより、最終生成物に存在する塩化物イオン濃

反応式 4



反応式 5



また、側鎖が二つである分子は次の反応式6のようにメタアシルジクロリドと反応させた後ヒドロボレーション反応を通じて高収率で製造できる。さらに、反応式7

がある。

【0012】本発明による前記一般式(1)で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンは、次の反応式1のヒドロシリル化反応、次の反応式2のエステル化反応、または次の反応式3のカーボネーション反応などのような公知の合成経路を通じて合成できる。

【0013】

【化26】

度を最小化することができる。

【0016】前記反応式1、2および3から分かるように、本発明は非常に容易な方法で直鎖型、2分枝または4分枝の側鎖化合物と、そして側鎖と反応できる反応基を3、4、6、8個有する中心分枝を結合して前記一般式(1)で表される多分枝型ポロゲンを製造できる。また、末端基は、具体的にR²がベンジル基に置換されているポロゲンの場合、次の反応式4に示すように水素化分解反応や光反応を通じてベンジル基をヒドロキシル基に変換でき、また、末端基がt-ブトキシ基であるポロゲンの場合、次の反応式5のように酸触媒の存在下でヒドロキシル基に変換できるので、ポロゲンの末端基の極性を調節するのに非常に容易である。

【化28】

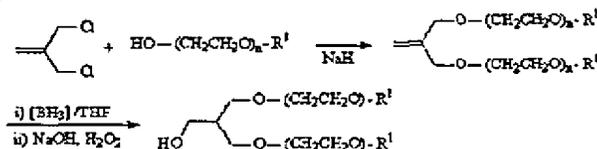
に示す親核性置換反応を用いて製造できる。

【0017】

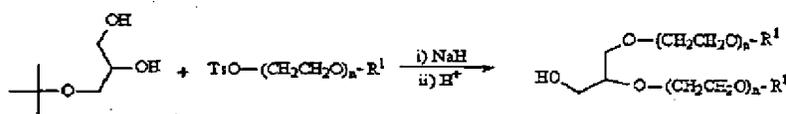
【化29】

13

反応式6



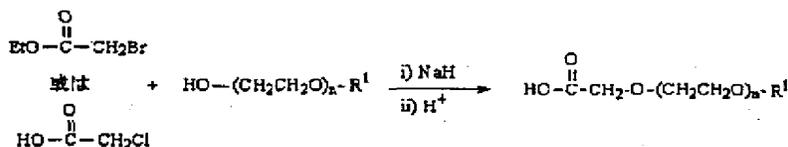
反応式7



前記反応式6および7において、R¹は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。

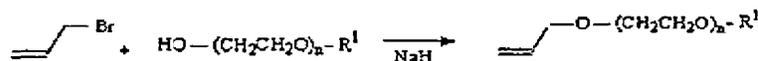
【0018】前記反応式6および7から生成した枝が2つの化合物をさらに反応式6または7に示す反応を繰り返すと側鎖が4つの分子を容易に合成でき、同様な方法で8個以上の分子も合成可能である。さらに、次の反応式8を用いると、中心分子と連結される側鎖化合物の

反応式8



前記反応式8において、R¹は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。ヒドロシリル化反応に使用できる二重結合を有する側鎖分子は次の反応式9のように塩基の存在下でアリルブロミドとアルコールを反応させて高収率で得られ、また、反応式6から生

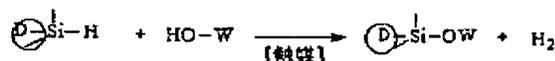
反応式9



前記反応式9において、R¹は水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基から選ばれる。

【0021】前記模式図1に示した多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンを合成できるまた他の方法としては、次の反応式10のようにアルコールとシランを触媒

反応式10



前記反応式10において、Dは中心分子に相応する化合物であり、Wは側鎖分子に相応する化合物である。この反応式10による製造方法は、直鎖型ポリアルキレンオキシドを使用するか、それとも反応式6または7から生成する2分枝あるいは4分枝を有するポリアルキレンオキシドを直接使用して容易に多分枝型ポリアルキレンオ

14

キシドをヒドロキシル基から容易にカルボキシル基に変えることができ、前記反応式6または7から生成するヒドロキシル基を反応基として有する化合物をカルボキシル基を有する化合物に変換できる。

【0019】

【化30】

成する中間体であるオレフィンを直接使用することもできる。

【0020】

【化31】

存在下で脱水素化反応を行いながら結合する方法がある。触媒は、タングステン、ロジウム、白金、スズ、または亜鉛系有機金属触媒が使用され得る。

【化32】

キシドポロゲンを合成できる長所がある。

【0022】前記模式図1に示す多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンを合成できるまた他の方法としては、次の反応式11のようにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを各々、あるいは所望する比率で順次注入するか、または混合物で注入して塩基触媒の下で開

環重合後末端基を置換する方法がある。

反応式 11



前記反応式 11 において、D は中心分子に相応する化合物であり；L は Cl、Br、I および TsO のうちいずれかであり；R² は水素原子、C₁～C₅ のアルキル基およびベンジル基から選ばれ；n と m は各々 0 または 1

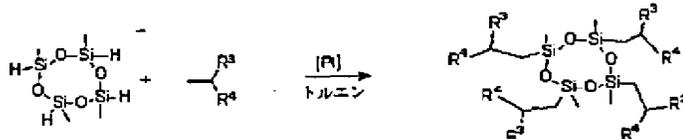
【0023】一方、本発明は、前記一般式 (I) で表されるポリアルキレンオキシドポロゲンをを用いた低誘電性絶縁膜を含むが、低誘電性絶縁膜は次のような工程で製造される。

【0024】まず、高耐熱性樹脂を有機溶媒に対して 5～25 重量%まで溶解する。この溶液に前記一般式

(I) で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンを高耐熱性樹脂に対して所望する比率で溶解する。

【0025】前記高耐熱性樹脂として、好ましくはシラン系高分子、さらに好ましくはポリシルセスキオキサンを用いるが、ポリシルセスキオキサンは一般的に RS_{1.5} (この際、R は水素原子、メチル基またはフェニル基) で表される有機シリカ高分子化合物であり、これらの共重合体も使用可能である。ポリシルセスキオキサンは、公知の方法で合成するか [Chem. Rev., 第95巻 p.1409, 1995年] または商業的に市販されるもの (たとえば、Techniglass社のGR650、GR950) が使用できる。有機溶媒としては、高耐熱性樹脂およびポロゲンをともに溶解でき、かつコーティング工程に適合な有機溶媒が用

一般例 1: ヒドロシリル化反応を用いたポロゲンの製造



【0028】100ml 容量の三口フラスコを加熱して水分を完全に除去した後、窒素気流を流して不活性雰囲気にした。2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン (0.9 g, 3.7 mmol) とオレフィン (15 mmol) をフラスコに投与した後トルエン 15 ml に溶解した。反応系が均一になった常温で、白金触媒としてプラチナ (0)-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体/キシレン (3 mg) を注入した後、発熱が終了すると 100℃まで昇温して 10 時間反応させた。反応が完了した溶液に活性炭素 (2 g) を添加して 1 時間程度攪拌した後減圧濾過して白金触媒を除去し、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去して透

【化33】

いられる。使用され得る有機溶媒の例としては、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレンなどのような溶媒がある。

【0026】前記の高耐熱性樹脂およびポロゲンの混合溶液を基板上にスピンコーティング、バーコーティングまたはその他の一般的な溶液コーティング方法でコーティングした後、コーティングされた薄膜を高耐熱性樹脂が硬化する温度である 200℃程度まで一定速度で昇温した後一定時間保持する。その後、添加されたポロゲンが完全に分解する温度まで一定速度に昇温し、一定時間保持してナノサイズの微細気孔を形成する。この際、ポロゲンが完全に分解する温度は通常 200～450℃であり、昇温速度は 2～20℃/分であり、通常 10 分～2 時間の間一定温度を保持させる。この際生成した微細気孔のサイズは通常 0.05 μm 以下であり、添加するポロゲンの量で気孔率が調節されるポリシルセスキオキサン薄膜が製造できた。

【0027】

【実施例】以下、本発明を下記実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【化34】

明な油を得た。残留物をシリカクロマトグラフィーで精製した。80℃で 25 時間真空乾燥して溶媒を完全に除去した後窒素雰囲気の下で保管した。

【0029】実施例 1～10

前記一般例 1 に示したようなヒドロシリル化反応により、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンと次の表 1 に示すオレフィンを反応させて種々のポロゲンを製造し、各ポロゲンの製造収率と元素分析結果は次の表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

区分		ポロゲン	
		収率	元素分析結果 (%)
実施例 1	$R^3 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_3-OM$ $R^4 = H$	75%	実験値: C, 50.11; H, 9.08 計算値: C, 49.97; H, 9.15
実施例 2	$R^3 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_5-OM$ $R^4 = H$	78%	実験値: C, 50.84; H, 9.10 計算値: C, 51.49; H, 9.15
実施例 3	$R^3 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OM$ $R^4 = H$ n=7.2 Mn=350	60%	実験値: C, 51.42; H, 9.19 計算値: C, 51.90; H, 9.15
実施例 4	$R^3 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OM$ $R^4 = H$ n=16.3 Mn=750	58%	実験値: C, 53.10; H, 9.68 計算値: C, 53.17; H, 9.15
実施例 5	$R^3, R^4 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_3-OM$	55%	実験値: C, 51.70; H, 9.31 計算値: C, 51.79; H, 9.15
実施例 6	$R^3, R^4 = -CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OM$ n=7.2 Mn=350	52%	実験値: C, 53.10; H, 9.42 計算値: C, 53.03; H, 9.15
実施例 7	$R^3, R^4 = -CH_2-O \begin{cases} (OCH_2CH_2)_n-OM \\ (OCH_2CH_2)_n-OMe \end{cases}$ n=7.2 Mn=350	60%	実験値: C, 54.02; H, 9.41 計算値: C, 53.78; H, 9.15
実施例 8	$R^3 = -CH_2-O \begin{cases} (OCH_2CH_2)_n-OM \\ (OCH_2CH_2)_n-OMe \end{cases}$ $R^4 = H$ n=7.2 Mn=350	50%	実験値: C, 53.05; H, 9.35 計算値: C, 53.11; H, 9.15
実施例 9	$R^3, R^4 = -CH_2OCH_2 \begin{cases} (OCH_2CH_2)_3-OMe \\ (OCH_2CH_2)_3-OM \end{cases}$	48%	実験値: C, 53.11; H, 9.28 計算値: C, 53.16; H, 9.15
実施例 10	$R^3, R^4 = -CH_2O \begin{cases} O-CH-(CH_2O-CH_2C_6H_5)_2 \\ O-CH-(CH_2O-CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$	50%	実験値: C, 72.14; H, 7.33 計算値: C, 72.23; H, 7.37

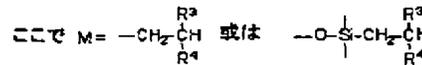
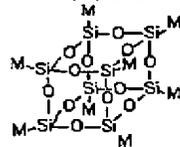
30

【0031】実施例11~24

前記一般例1に示したようなヒドロシリル化反応によって合成するが、中心分子として8個の反応基を有するハイドリドシルセスキオキサン (hydridosilsesquioxane) またはオクタキシジメチルシリルオキシシリセスキオキ

サン (octakis(dimethylsilyloxy)silsesquioxane) を用いてオレフィンとのヒドロシリル化反応を行って次の表2および3に示すような種々のポロゲンを合成した。合成されたポロゲンの一般式は次の通りである。

【化35】



40

【0032】

【表2】

50

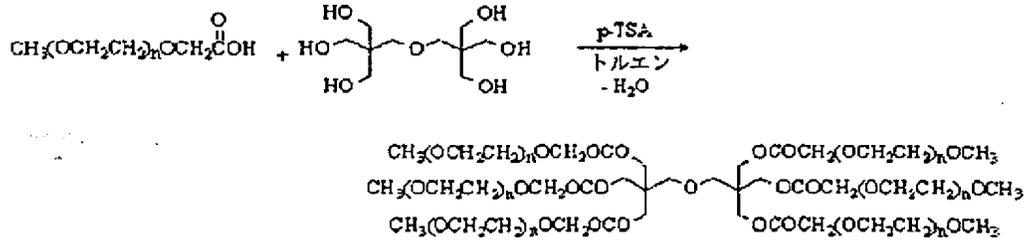
区分	M = $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}\text{H}$	ボロゲン	
		収率	元素分析結果 (%)
実施例 11	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OM}$ R ⁴ = H	75%	実験値 : C, 48.11; H, 8.60 計算値 : C, 48.67; H, 8.46
実施例 12	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM}$ R ⁴ = H n=7.2 Mn=350	78%	実験値 : C, 49.11; H, 8.60 計算値 : C, 49.86; H, 8.60
実施例 13	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM}$ R ⁴ = H n=16.3 Mn=750	60%	実験値 : C, 52.11; H, 8.75 計算値 : C, 52.09; H, 8.86
実施例 14	R ³ , R ⁴ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OM}$	58%	実験値 : C, 49.25; H, 8.70 計算値 : C, 49.86; H, 8.60
実施例 15	R ³ = $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OM} \end{cases}$ R ⁴ = H	55%	実験値 : C, 50.11; H, 8.71 計算値 : C, 50.29; H, 8.65

【0033】

【表3】

区分	M = $-\text{O}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}\text{H}$	ボロゲン	
		収率	元素分析結果 (%)
実施例 16	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OM}$ R ⁴ = H	75%	実験値 : C, 45.30; H, 8.53 計算値 : C, 45.20; H, 8.41
実施例 17	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM}$ R ⁴ = H n=7.2 Mn=250	78%	実験値 : C, 47.11; H, 8.60 計算値 : C, 47.31; H, 8.54
実施例 18	R ³ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM}$ R ⁴ = H n=16.3 Mn=750	60%	実験値 : C, 50.27; H, 8.98 計算値 : C, 50.48; H, 8.81
実施例 19	R ³ , R ⁴ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OM}$	58%	実験値 : C, 50.27; H, 8.98 計算値 : C, 47.31; H, 8.54
実施例 20	R ³ = $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OM} \end{cases}$ R ⁴ = H	55%	実験値 : C, 48.60; H, 8.93 計算値 : C, 48.82; H, 8.73
実施例 21	R ³ , R ⁴ = $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM}$ n=7.2 Mn=350	52%	実験値 : C, 50.27; H, 8.98 計算値 : C, 50.20; H, 9.10
実施例 22	R ³ , R ⁴ = $-\text{CH}_2\text{O}-\begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OM} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe} \end{cases}$	47%	実験値 : C, 50.27; H, 8.98 計算値 : C, 50.15; H, 9.06
実施例 23	R ³ = $-\text{CH}_2\text{O}-\begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OM} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe} \end{cases}$ R ⁴ = H n=7.2 Mn=350	60%	実験値 : C, 50.30; H, 8.87 計算値 : C, 50.48; H, 8.81
実施例 24	R ³ , R ⁴ = $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\begin{cases} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe} \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OM} \end{cases}$	50%	実験値 : C, 50.61; H, 8.90 計算値 : C, 50.67; H, 8.82

【0034】 【化36】
 一般例2：エステル化反応を用いたポロゲンの製造



【0035】三口250mlフラスコにジペンタエリスリトール (1.865 g, 7.337 mmol)、メトキシポリエチレンオキシ酢酸 (Mw=750, 23.35 g, 57.23 mmol)、p-トルエンスルホン酸 (1 g) を80mlのトルエンに混合した。反応温度を120℃まで上げて24時間反応を行いながら、生成した水はディーン-シュタルク器具で除去した。反応終了後生成物を塩化メチレンと水で抽出した。塩化メチレン溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで溶液中の水を除去した後、塩化メチレンをロータリーエバポレータで除去した。残留物をシリカクロマトグラフィーを用いて生成

物を精製した。80℃で24時間真空乾燥して溶媒を完全に除去した後、窒素雰囲気下で保管した (収率95%)。¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 3.35 (s, 18H), 3.5 (m, 13.41H), 3.6~3.8 (m, 150.39H), 4.3 (s, 15.9H); 元素分析実験値: C, 53.20; H, 8.97 (計算値: C, 53.23; H 8.73)。

【0036】実施例25~38

前記一般例2に示したようなエステル化反応により、次の表4に示すようなポロゲンを合成した。

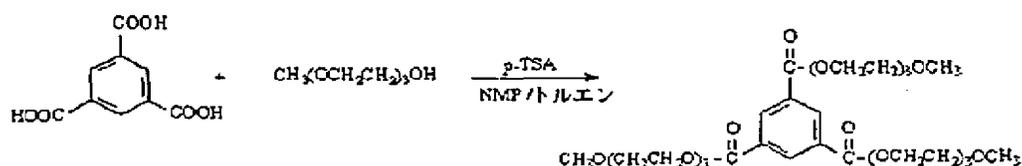
【表4】

区分	ポロゲン	R ⁵	収率	元素分析
実施例 25		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$ n=16.3 M _n =750	95%	実験値: C, 53.20; H, 8.97 計算値: C, 53.23; H, 8.73
実施例 26		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_2\text{H}$ n=7.2 M _n =350	75%	実験値: C, 51.89; H, 8.50 計算値: C, 52.04; H, 8.34
実施例 27		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	69%	実験値: C, 53.95; H, 8.99 計算値: C, 53.75; H, 8.82
実施例 28		$\text{CH}_2\text{OCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	71%	実験値: C, 53.10; H, 8.71 計算値: C, 53.17; H, 8.56
実施例 29		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ n=7.2 M _n =350	81%	実験値: C, 53.30; H, 8.34 計算値: C, 52.45; H, 8.25
実施例 30		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	75%	実験値: C, 53.23; H, 8.70 計算値: C, 53.32; H, 8.63
実施例 31		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$ n=16.3 M _n =750	76%	実験値: C, 53.85; H, 8.92 計算値: C, 53.91; H, 8.88
実施例 32		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	65%	実験値: C, 53.88; H, 8.90 計算値: C, 53.91; H, 8.88
実施例 33		$\text{CH}_2\text{OCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	61%	実験値: C, 53.35; H, 8.80 計算値: C, 53.44; H, 8.68
実施例 34		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ n=7.2 M _n =350	72%	実験値: C, 50.11; H, 8.01 計算値: C, 50.82; H, 7.91
実施例 35		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	70%	実験値: C, 52.39; H, 8.50 計算値: C, 52.38; H, 8.43
実施例 36		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCH}_3$ n=16.3 M _n =750	75%	実験値: C, 53.42; H, 8.83 計算値: C, 53.43; H, 8.78
実施例 37		$\text{CH}_2\text{O}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	63%	実験値: C, 53.47; H, 8.89 計算値: C, 53.62; H, 8.82
実施例 38		$\text{CH}_2\text{OCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ n=7.2 M _n =350	60%	実験値: C, 52.96; H, 8.60 計算値: C, 53.04; H, 8.57

【0037】

【化37】

一般例3: エステル化反応を用いたポロゲンの製造



【0038】三口500mlフラスコに1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸(0.05 mol, 10.356 g)、トリエチレングリコールメチルエーテル(0.18 mol, 29.56 g)、そしてp-トルエンスルホン酸(0.1 g)を入れた後、50 mlのNMPを添加して全て溶かした。この溶液に150 mlのトルエンを入れた後120℃で反応させながらトルエンを用いて生成した水を除去した。48時間以

上反応させた後、出発物質であるカルボン酸がすべてなくなったとき反応を中止し、ロータリーエバポレータを用いてトルエンを除去した。真空ポンプを用いて残りの溶液からNMPを蒸留させた。残留物を塩化メチレンに溶かした後、2回以上水と炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後塩化メチレンを除去した。最終生成物をシリカクロマトグラフィー

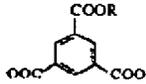
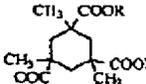
法で精製して25%の収率として得た。

¹H NMR(CDC1₃) δ (ppm) 3.36(s, 9H), 3.53(m, 6.07H), 3.68(m, 18.2H), 3.87(m, 6.22H), 8.8(s, 2.73H); 元素分析実験値: C, 55.87%; H, 7.52% (理論値: C, 55.5%; H, 7.46%)

【0039】実施例39~48

前記一般例3に示したようなエステル化反応により、次の表5に示すようなポロゲンを合成した。

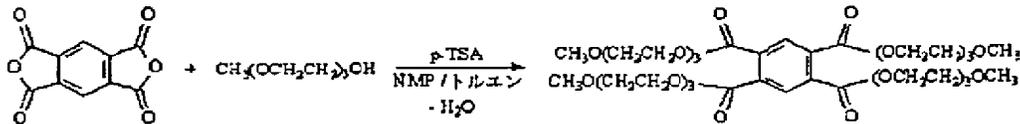
【表5】

区分	ポロゲン	OR	収率	元素分析	
実施例39		$-(OCH_2CH_2)_3OCH_3$	25%	実験値: C, 55.87; H, 7.52 計算値: C, 55.55; H, 7.46	
実施例40		$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ r=16.3 Mn=750	82%	実験値: C, 54.77; H, 8.80 計算値: C, 54.81; H, 8.69	
実施例41		$-O-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_n-OCH \\ (OCH_2CH_2)_n-OCH \end{matrix}$ n=7.2 Mn=350	76%	実験値: C, 54.79; H, 8.75 計算値: C, 54.81; H, 8.69	
実施例42		$-OCH_2-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_n-OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_n-OCH \end{matrix}$	75%	実験値: C, 54.95; H, 8.35 計算値: C, 55.03; H, 8.31	
実施例43		$-OCH_2-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \end{matrix}$	66%	実験値: C, 55.86; H, 8.95 計算値: C, 55.27; H, 8.82	
実施例44			$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ r=7.2 Mn=350	81%	実験値: C, 55.80; H, 8.93 計算値: C, 55.87; H, 8.88
実施例45			$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ r=16.3 Mn=750	83%	実験値: C, 55.20; H, 8.98 計算値: C, 55.21; H, 9.02
実施例46			$-O-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_n-OCH \\ (OCH_2CH_2)_n-OCH \end{matrix}$ n=7.2 Mn=350	75%	実験値: C, 55.16; H, 9.10 計算値: C, 55.21; H, 9.02
実施例47			$-OCH_2-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_n-OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_n-OCH \end{matrix}$ n=7.2 Mn=350	71%	実験値: C, 55.66; H, 8.97 計算値: C, 55.21; H, 9.02
実施例48			$-OCH_2-\begin{matrix} (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \\ (OCH_2CH_2)_2OCH_3 \end{matrix}$	66%	実験値: C, 55.43; H, 9.20 計算値: C, 55.61; H, 9.11

【0040】

【化38】

一般例4: エステル化反応を用いたポロゲンの製造



【0041】前記一般例3と同様な方法で二無水物とアルコールとの反応からテトラカルボキシエステルを合成できる。特に、二無水物はトルエンのような非極性溶媒には溶けないが、NMPのような極性溶媒にはよく溶解するので、NMPとトルエンをともに使用することにより、容易にエステル化反応を行うことができる。すなわち、無水ピロメリット酸(10mol)とトリエチレングリコールメチルエーテル(42mmol)、そしてp-トルエ

ンスルホン酸(0.1g)をNMP(50ml)に溶かした後、約1時間程度常温で攪拌した。反応溶液にトルエン(100ml)を加え、120℃で水が生成なくなるまで反応させた。ロータリーエバポレータを用いて反応混合物からトルエンを除去し、NMPを真空蒸留で除去した。残留物を塩化メチレンに溶かした後水と炭酸水素ナトリウム水溶液で数回洗浄した。塩化メチレン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、塩化メチレンを除

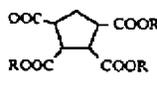
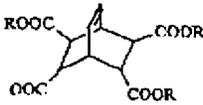
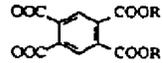
去し、シリカカラムクロマトグラフィーで精製して73%の収率で目的とするエステルを得た。

元素分析：実験値 C 54.60%; H 7.38% (理論値 C 54.41%; H 7.45%)

【0042】実施例49~60

前記一般例4に示したようなエステル化反応により、次の表6に示すようなポロゲンを合成した。

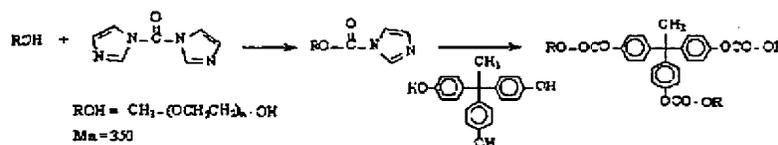
【表6】

区分	ポロゲン	OR	収率	元素分析
実施例 49		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$	73%	実験値：C 54.60%; H 7.38% 計算値：C 54.41%; H 7.45%
実施例 50		$-O-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ $n=16.3 \quad M_n=750$	70%	実験値：C, 53.35; H, 8.99 計算値：C, 54.25; H 8.85
実施例 51		$-O-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$ $n=7.2 \quad M_n=350$	56%	実験値：C, 54.21; H, 8.93 計算値：C, 54.25; H, 8.85
実施例 52		$-\text{OCH}_2-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$	59%	実験値：C, 53.93; H, 8.68 計算値：C, 54.02; H, 8.60
実施例 53		$-O-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ $n=16.3 \quad M_n=750$	65%	実験値：C, 54.68; H, 8.85 計算値：C, 54.74; H, 8.80
実施例 54		$-O-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$ $n=7.2 \quad M_n=350$	56%	実験値：C, 54.63; H, 8.83 計算値：C, 54.74; H, 8.80
実施例 55		$-\text{OCH}_2-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$ $n=7.2 \quad M_n=350$	60%	実験値：C, 54.66; H, 8.90 計算値：C, 54.74; H, 8.80
実施例 56		$-\text{OCH}_2-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{OCH}_3 \end{matrix}$	44%	実験値：C, 55.15; H, 8.87 計算値：C, 55.20; H, 8.93
実施例 57		$-O-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ $n=16.3 \quad M_n=750$	75%	実験値：C, 54.45; H, 8.83 計算値：C, 54.50; H, 8.70
実施例 58		$-\text{OCH}_2-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$ $n=7.2 \quad M_n=350$	62%	実験値：C, 54.42; H, 8.76 計算値：C, 54.50; H, 8.70
実施例 59		$-O-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OCH}_3 \end{matrix}$ $n=7.2 \quad M_n=350$	67%	実験値：C, 54.46; H, 8.81 計算値：C, 54.50; H, 8.70
実施例 60		$-\text{OCH}_2-\begin{matrix} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OCH}_3 \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{OCH}_3 \end{matrix}$	52%	実験値：C, 54.93; H, 8.87 計算値：C, 54.99; H, 8.83

【0043】

【化39】

一般例5：カーボネーション反応を用いたポロゲンの製造



【0044】ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルカルボニルイミダゾール(PEGMCI)の合成

攪拌装置、温度計および滴下装置を備えた1000ml容量の三口フラスコにNaで乾燥したテトラヒドロフラ

ン(THF, 200ml)、35gのポリエチレングリコールメチルエーテル(分子量350)と19.45gの1,1-カルボニルジイミダゾールを混合し、窒素雰囲気下で40~50℃を保持しながら5~6時間攪拌した。反応が

終了すると、余分のカルボニルジイミダゾールを濾過した後塩化メチレンと重量比5%のNaOH水溶液で3回にわたって抽出し、塩化メチレン溶液をMgSO₄で乾燥した後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、真空乾燥して35.0gのPEGMCIを製造した(収率79%)。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.14(s, NCHNCO, 1H), 7.44(s, NCHCHNCO, 1H), 7.07(s, NCHNCO, 1H), 3.66~3.86(m, OCH₂CH₂O, 28.8H), 3.52(s, OCH₃, 3H)

【0045】PEGMCIからポロゲンの合成

攪拌装置、温度計および滴下装置を備えた1000ml容量の三口フラスコにNaで乾燥したTHF(150ml)にPEGMCI(13.4g)と1, 1, 1-トリス

ヒドロキシフェニルエタン(3.06g)を添加し、窒素雰囲気下で80℃で24時間反応させた。反応が終了するとTHFを除去し、塩化メチレンと重量比5%のNaOH水溶液で3回にわたって抽出し、抽出した塩化メチレン溶液をMgSO₄で乾燥した後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、真空乾燥して85%の収率で目的とするカーボネート基で連結されたポロゲンを得た。

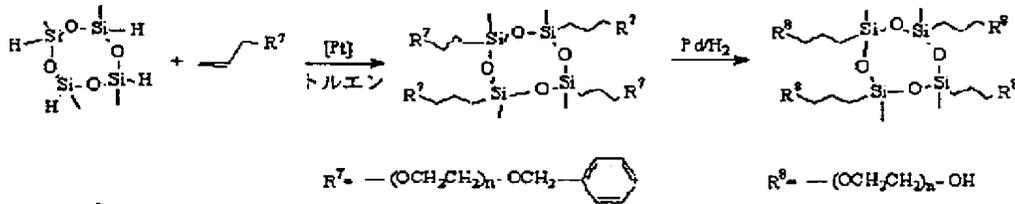
【0046】実施例61~73:カーボネーション反応によるポロゲンの合成

前記一般例5に示したようなカーボネーション反応により、次の表7に示すようなポロゲンを合成した。

【表7】

区分	ポロゲン	UR	収率	元素分析
実施例 61		$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ $n=7.2 \quad Mn=350$	85%	実験値: C, 53.02; H, 7.86 計算値: C, 53.07; H, 7.79
実施例 62		$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ $n=16.3 \quad Mn=750$	68%	実験値: C, 56.40; H, 8.42 計算値: C, 56.47; H, 8.39
実施例 63		$-O-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	62%	実験値: C, 56.39; H, 8.44 計算値: C, 56.47; H, 8.39
実施例 64		$-OCH_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	65%	実験値: C, 56.40; H, 8.42 計算値: C, 56.47; H, 8.39
実施例 65			53%	実験値: C, 56.60; H, 8.58 計算値: C, 56.71; H, 8.55
実施例 66		$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ $n=16.3 \quad Mn=750$	77%	実験値: C, 53.16; H, 8.77 計算値: C, 53.20; H, 8.72
実施例 67		$-O-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	70%	実験値: C, 53.17; H, 8.79 計算値: C, 53.20; H, 8.72
実施例 68		$-OCH_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	66%	実験値: C, 53.10; H, 8.79 計算値: C, 53.20; H, 8.72
実施例 69			50%	実験値: C, 53.76; H, 8.93 計算値: C, 53.83; H, 8.85
実施例 70		$-O-(CH_2CH_2O)_n-CH$ $n=16.3 \quad Mn=750$	80%	実験値: C, 53.74; H, 8.49 計算値: C, 53.78; H, 8.45
実施例 71		$-OCH_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	73%	実験値: C, 53.72; H, 8.48 計算値: C, 53.78; H, 8.45
実施例 72		$-O-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ $n=7.2 \quad Mn=350$	73%	実験値: C, 53.72; H, 8.46 計算値: C, 53.78; H, 8.45
実施例 73			60%	実験値: C, 54.30; H, 8.65 計算値: C, 54.33; H, 8.61

【化40】 末端基がヒドロキシ基であるポロゲンの製造-1



10

【0048】前記一般例1と同様な方法でベンジルオキシ基が末端に置換されたオレフィンとテトラメチルシクロテトラシロキサンをヒドロシリル化反応を通じて反応させてベンジル基が末端に置換されたポロゲン化合物を得た。

¹H NMR(CDC1₃) δ (ppm) 0(s, 12H), 0.41(m, 8H), 1.54(m, 8H), 3.30(t, 8H), 3.4~3.9(m, 116H), 5.20(s, 8H), 7.0~7.5(m, 20H); 元素分析実験値: C 58.34%, H 8.76% (計算値: C 58.04%, H 8.59%)

【0049】前記ベンジル基が末端に置換されたポロゲン化合物をパラジウム-カーボンとともにエタノールに溶かした後、水素雰囲気下で反応させた。反応が終了した後、触媒として用いたパラジウム-カーボンを濾過して除去し、溶媒をロータリーエバポレータで除去してヒ

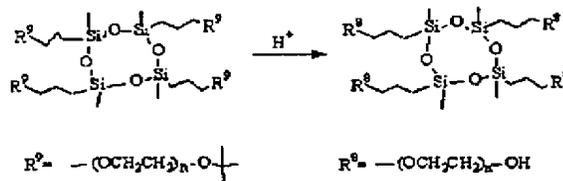
ドロキシル基に末端が置換されたポロゲンを合成した。用いられたポリエチレングリコールの分子量が350の場合、約87%の収率で精製された。前記ベンジル基が末端に置換されたポロゲンは非極性を有するポロゲンとして使用でき、ヒドロキシル基が末端に置換されたポロゲンは極性を有するポロゲンとしてマトリックス樹脂が極性である場合容易に混合され得る。

¹H NMR(CDC1₃) δ (ppm) 0(s, 12H), 0.41(m, 8H), 1.54(m, 8H), 2.80(br s, 4H), 3.30(t, 8H), 3.4~3.9(m, 116H); 元素分析実験値: C 51.02%, H 8.64% (計算値: C 50.78% H 8.98%)

【0050】実施例75
【化41】

20

末端基がヒドロキシ基であるポロゲンの製造-2



【0051】末端にtert-ブチル基が置換されたポロゲンは末端にtert-ブチル基が置換されたオレフィン(n=7.2, Mn=350)とテトラメチルシクロテトラシロキサンとのヒドロシリル化反応を通じて製造した。

¹H NMR(CDC1₃) δ (ppm) 0(s, 12H), 0.41(m, 8H), 1.30(s, 16H), 1.54(m, 8H), 3.30(t, 8H), 3.4~3.9(m, 116H); 元素分析実験値: C 54.51%, H 9.47% (計算値: C 54.74% H 9.60%)

【0052】このようにして製造された、末端にtert-ブチル基が置換されたポロゲンを4NのHCl水溶液が脱水素化反応を用いたポロゲンの合成

10%体積比で混合されたTHFに溶かした後、60℃で5時間攪拌してtert-ブチル基をヒドロキシル基に変換した。反応後、溶媒を除去し、塩化メチレンに溶かした後、水とNaHCO₃水溶液で2回以上洗浄し、MgSO₄で乾燥した後、ロータリーエバポレータで濃縮した。残留物をシリカカラムクロマトグラフィーを用いて精製して68%の収率で末端がヒドロキシル基に置換されたポロゲンを得た。

【0053】
【化42】

40



【0054】2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテ 50 ラシロキサン(10mmol)とアルコール(40mmol)をフラ

スコに投与した後、トルエン50mlに溶解した。反応系が均一になった常温で、白金触媒としてプラチナ(0)-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体/キシレン(3mg)を投与し、発熱反応が終了した後100℃で3時間攪拌した。溶媒を回転式攪拌器を用いて除去し、アルミナカラムで精製して目的

とする多分枝型ポリアルキレンオキシド化合物を得た。

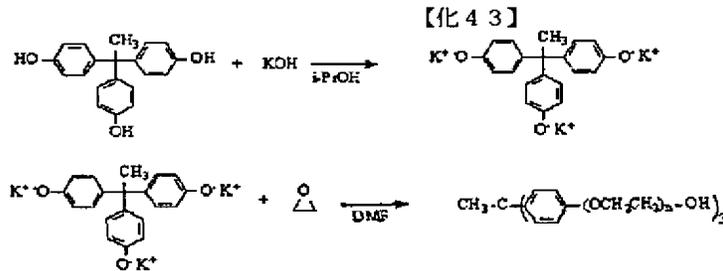
【0055】実施例76~80

前記一般例6に示したような脱水素化反応により、次の表8に示すようなポロゲンを合成した。

【表8】

区分	ポロゲン	OR	収率	元素分析
実施例76		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OM}$ $n=16.3 \text{ Mn}=750$	90%	実験値: C, 51.00; H, 9.14 計算値: C, 51.28; H, 9.11
実施例77		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-OM}$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-OMe}$	75%	実験値: C, 48.91; H, 8.93 計算値: C, 48.63; H, 9.07
実施例78		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OMe}$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OM}$ $n=7.2 \text{ Mn}=350$	86%	実験値: C, 53.30; H, 8.34 計算値: C, 51.33; H, 9.11
実施例79		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OM}$ $n=16.3 \text{ Mn}=750$	81%	実験値: C, 45.19; H, 8.08 計算値: C, 44.93; H, 8.35
実施例80		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OMe}$ $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OM}$ $n=7.2 \text{ Mn}=350$	65%	実験値: C, 44.77; H, 8.70 計算値: C, 45.04; H, 8.35

【0056】実施例81



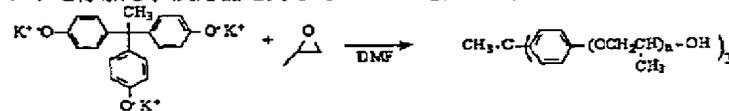
1, 1, 1-トリ-4-ヒドロキシフェニルエタン (5g) をイソプロパノール (150ml) に入れ、80℃で攪拌してすべて溶かした後、KOH (2.7g) を添加し、溶液の色がオレンジ色に変わり、生成物が析出されるときまで反応させた。常温に冷却し、生成した固体を濾過して集めた後、ヘプタンで洗浄し、真空で乾燥した。乾燥したカリウム塩 (1g) を高圧反応器に入れ、30mlのジメチルホルムアミドに溶かした後、常温で4.7gのエチレンオキシドを添加し、反応器を封じて

80℃で3時間反応させた。常温に冷却した後、酢酸を添加して中和し、生成した固体を濾過して除去した。濾液を減圧して除去すると白い固体が生成した。これをカラムクロマトグラフィーで精製して78%の収率で目的とするポロゲンを得た。

元素分析実験値: C 60.12% H 8.20% (計算値: C 59.89% H 8.43%, n=8)

【0057】実施例82

【化44】

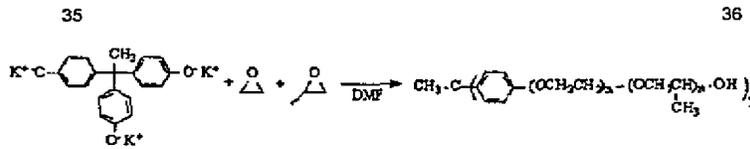


前記実施例81と同様な方法で行うが、但し、エチレンオキシドの代わりにプロピレンオキシド (6.2g) を用いてポリプロピレンオキシドが置換されたポロゲンを合成した。白い固体として81%の収率で得た。

元素分析実験値: C 65.25% H 9.48% (計算値: C 64.99% H 9.60%, n=8)

【0058】実施例83

【化45】



前記実施例 8 1 と同様な方法で行うが、但し、エチレンオキシド (2.4 g) を添加して 1 時間反応させた後、プロピレンオキシド (3.1 g) を添加して側鎖にエチレンオキシドとプロピレンオキシドが置換されたポロゲンを合成した。白い固体として 60% の収率で得た。

元素分析実験値: C 63.01% H 9.31% (計算値: C 62.72% H 9.08%, n=4)

【0059】 実験例 1: 熱分解実験

前記実施例 3、4、18 および 27 で合成された多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンの各々に対する熱分解特性を TGA を用いて測定して図 1 に示す。図 1 によれば、大部分の化合物が 200~450℃ の温度範囲で分解することが分かる。したがって、本発明の多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンは低誘電性絶縁膜の製造に用いられる公知のポリメチルシルセスキオキサンまたはポリイミドのように 450℃ で分解が起こらない高耐熱性樹脂とともに使用され、微細気孔が生成できることが分かる。

【0060】 実験例 2: 屈折率および気孔率実験

有機メチルシルセスキオキサンをメチルイソブチルケト

ンに対して 15 重量% 程度溶解した溶液に前記実施例 4 で合成したポロゲンを各々 5、10、20、30 重量% 添加して混合溶液を製造し、これをシリコンウェハに回転塗布してコーティングし、200℃ で硬化させた。その後、添加されたポロゲンが完全に分解する温度である 450℃ まで 10℃/分 の速度で升温し、450℃ で 1 時間放置した。製造された薄膜のナノ気孔の形成を確認するために走査電子顕微鏡で断面を観測し、断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 2 と図 3 として添付した。SEM 写真において均一な薄膜が観察されるので、マトリックス樹脂とポロゲンの混合が極めて均一であるため、相分離が数十ナノメートルサイズ以下に起こり、数十ナノメートル以下の気孔が形成したことが分かる。また、エリブソメトリーで薄膜の屈折率を測定した結果、ポロゲンの添加量が増加するほど屈折率が比例して減少し、測定された屈折率を用いてローレンツ-ローレンスの式から気孔率を計算できる。測定された薄膜の屈折率と計算された気孔率を次の表 9 に示す。

【0061】

【表 9】

ポロゲン含量	0 重量%	5 重量%	10 重量%	20 重量%	30 重量%
屈折率	1.39	1.363	1.355	1.333	1.305
気孔率	0%	6%	8%	13%	18%

【0062】

【発明の効果】 以上、述べたように、本発明に係る前記一般式 (1) で表される多分枝型ポリアルキレンオキシドは熱分解温度が 200~450℃ で、低誘電性絶縁膜の製造に通常用いられている高耐熱性樹脂とともに用いられ、ナノサイズの微細気孔を生成するポロゲンとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 合成された多分枝型ポリアルキレンオキシド

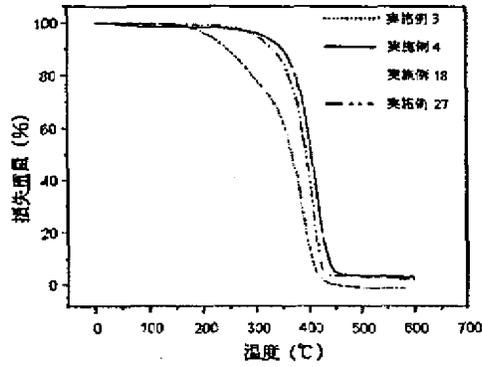
30

ポロゲンの熱分解特性を示すグラフである。

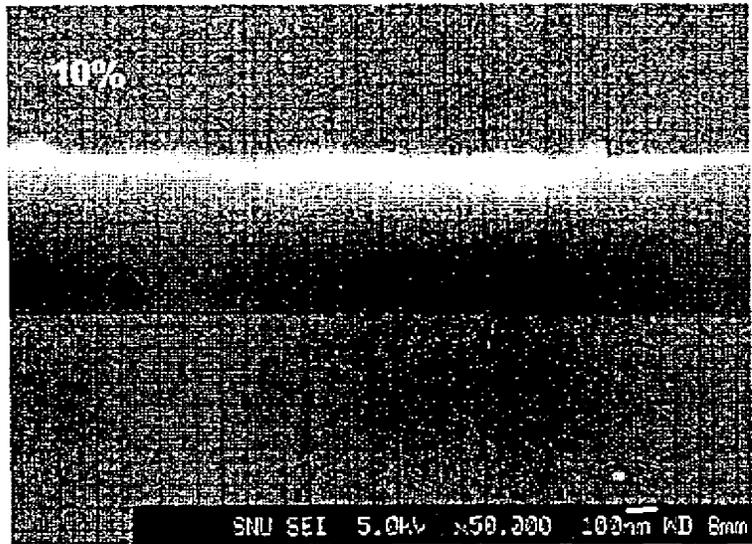
【図 2】 多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンが 10 重量% 含有されたポリメチルシルセスキオキサン薄膜を 450℃ で 2 時間処理した後の薄膜の断面 SEM 写真である。

【図 3】 多分枝型ポリアルキレンオキシドポロゲンが 20 重量% 含有されたポリメチルシルセスキオキサン薄膜を 450℃ で 2 時間処理した後の薄膜の断面 SEM 写真である。

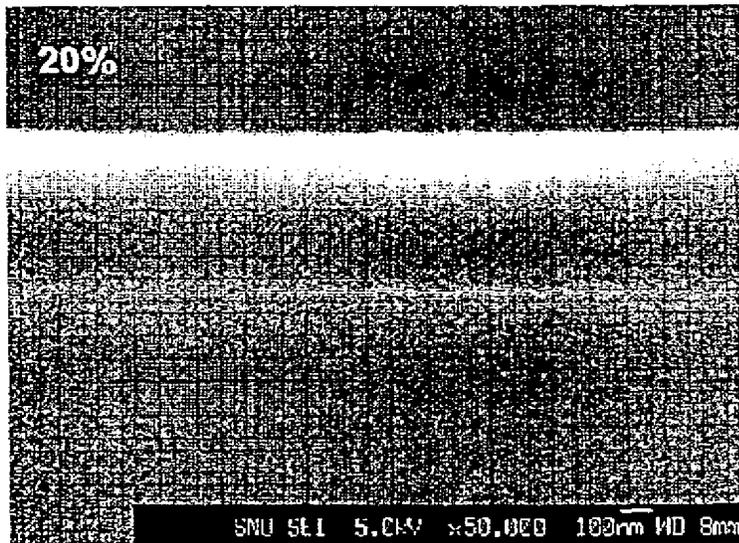
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 C 0 7 C 69/708
 69/74
 69/76
 69/96
 C 0 7 F 7/21
 C 0 8 G 65/26

識別記号

F I
 C 0 7 C 69/708
 69/74
 69/76
 69/96
 C 0 7 F 7/21
 C 0 8 G 65/26

テ-マ-コ-ト* (参考)

Z 5 G 3 0 5
 Z
 Z
 Z

C O 8 J 9/02 C F J
 H O 1 B 3/46
 H O 1 L 21/312
 // C O 8 L 71:02

(72)発明者 イ チャンジン
 大韓民国 テジョン ユソナーク ジョン
 ミンードン エクスポ アパートメント
 510-1103

(72)発明者 カン ヨンク
 大韓民国 テジョン ユソナーク シンソ
 ンードン 160-1 ハンウール アパー
 トメント 111-1604

(72)発明者 カン ジョング
 大韓民国 チュンチョンブクドー チュ
 ンジューシ ヨンサンードン 495

(72)発明者 キム ヒジョン
 大韓民国 プサン トンネーク ミョンジ
 ャンードン ジョヤン アパートメント
 1-407

(72)発明者 ジン ムンヨン
 大韓民国 テジョン ユソナーク ジョン
 ミンードン エクスポ アパートメント
 302-1402

C O 8 J 9/02 C F J
 H O 1 B 3/46 D
 H O 1 L 21/312 C
 C O 8 L 71:02

(72)発明者 ソク サンイル
 大韓民国 テジョン ユソナーク シンソ
 ンードン ハンウール アパートメント
 106-903

(72)発明者 チャ クックホン
 大韓民国 ソウル ソーチョーークバン
 ボー4ドン 104-6 パンポヒュンダイ
 ヴィラ エイ-304

(72)発明者 シュ サンヒュン
 大韓民国 ソウル ソンドンーク オクス
 -2ドン グクドン アパートメント 7
 -102

Fターム(参考) 4F074 AA76 CA13 CC04Y DA03
 DA12 DA47
 4H006 AA01 AA02 AB78 AC48 BJ50
 BP10 GN06 GP03 KA06 KC20
 KC30
 4H049 VN01 VP04 VQ87 VR22 VR42
 VS87 VT17 VI40 VV02 VW01
 4J005 AA04 AA21 BD02 BD03 BD08
 5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01
 AH02
 5G305 AA07 AB10 AB24 BA09 BA18
 CA13 CA26 CA37 CA39 CD20